

Tensidzusammensetzung enthaltend Gemin tenside und Co-Amphiphile, ihre Herstellung und ihre Verwendung

Publication number: DE19943668 (A1)

Publication date: 2001-03-15

Inventor(s): DAHMS GERD H [DE]; KWETKAT KLAUS [DE]

Applicant(s): RWE DEA AG [DE]

Classification:

- International: A61K8/30; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/06; A61K8/27; A61K8/29; A61K8/33; A61K8/34; A61K8/36; A61K8/38; A61K8/39; A61K8/40; A61K8/41; A61K8/42; A61K8/44; A61K8/46; A61K8/50; A61K8/54; A61K8/57; A61K8/72; A61K8/85; A61K8/98; A61Q5/00; A61Q5/02; A61Q19/10; B01F17/00; C11D1/00; C11D1/28; C11D1/52; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/19; A61K8/30; A61K8/72; A61K8/36; A61Q5/00; A61Q5/02; A61Q19/10; B01F17/00; C11D1/00; C11D1/02; C11D1/38; (IPC1-7): C11D1/88; A61K7/075; A61K7/50

- European: A61Q19/10; A61K8/27; A61K8/29; A61K8/34C; A61K8/36; A61K8/37C; A61K8/41; A61K8/42; A61K8/44; A61K8/46F; A61K8/80A; A61K8/85; A61Q5/02; C11D1/52M

Application number: DE19991043668 19990913

Priority number(s): DE19991043668 19990913

Also published as:

US6710022 (B1)
JP2003509571 (T)
ES2238315 (T3)
EP1141187 (A1)
EP1141187 (B1)

more >>

Cited documents:

DE19622612 (C1)
DE19608117 (A1)
US5863886 (A)
WO9723449 (A1)

Abstract of DE 19943668 (A1)

The invention relates to tenside compositions consisting of gemini tensides and co-amphiphile(s), to a method for producing said tenside compositions and to their use, especially as emulsifying and dispersing agents.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 43 668 A 1**

8820 D8
⑤1 Int. Cl. 7:
C 11 D 1/83
A 61 K 7/075
A 61 K 7/50

⑳ Aktenzeichen: 199 43 668.1
㉔ Anmeldetag: 13. 9. 1999
㉕ Offenlegungstag: 15. 3. 2001

DE 199 43 668 A 1

㉑ Anmelder:
RWE-DEA AG für Mineraloel und Chemie, 22297
Hamburg, DE

㉒ Vertreter:
Müller, Schupfner & Gauger, 21244 Buchholz

㉓ Erfinder:
Dahms, Gerd H., 47138 Duisburg, DE; Kwetkat,
Klaus, Dr., 59192 Bergkamen, DE

㉔ Entgegenhaltungen:
DE 196 22 612 C1
DE 196 08 117 A1
US 58 63 886 A
WO 97 23 449 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ㉕ Tensidzusammensetzung enthaltend Gemin tenside und Co-Amphiphile, ihre Herstellung und ihre Verwendung
- ㉖ Gegenstand der Erfindung sind Tensidzusammensetzungen aus Gemin tensiden und Co-Amphiphil(en), ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung, insbesondere als Emulgier- und Dispergiermittel.

DE 199 43 668 A 1

Die Erfindung betrifft eine Tensidzusammensetzung aus Geminitsiden und Co-Amphiphil(en), ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung, insbesondere als Emulgier- und Dispergiernmittel.

Mischungen aus Tensiden und Co-Amphiphilen und deren Verwendung in Emulsionen oder Dispersionen sind bekannt. Aufgabe dieser Mischungen ist die Anordnung der Tensidmoleküle an den Phasengrenzschichten zu optimieren. Bei der Herstellung von Emulsionen ist oft beabsichtigt, flüssigkristalline lamellare Phasen auszubilden, die zur Stabilisierung von Emulsionen genutzt werden können.

Je nach Anwendungen werden aufeinander abgestimmte Mischungen spezieller Tenside und Co-Amphiphile eingesetzt. Für Anwendungen, bei denen hohe Elektrolytgehalte in wäßrigen Lösungen bzw. Emulsionen oder Dispersionen eingesetzt werden müssen, gelten ionische Tenside bisher als weitgehend ungeeignet. Um eine leichtere Auswahl geeigneter Tenside zu ermöglichen, versucht man, deren Polarität zu quantifizieren bzw. zu klassifizieren und damit letztlich Aussagen über deren Eigenschaften und Anwendungsprofile zu machen. Das III.B-Konzept in seinen verschiedenen Ausprägungen sei hier exemplarisch als einfache Variante dieses Bestrebens erwähnt.

Geminitside sind besonders in ihren nichtionischen und kationischen Varianten seit mehr als zwanzig Jahren bekannt. Größeres Interesse haben sie allerdings erst Anfang der neunziger Jahre gefunden. Die Veröffentlichung von R. Zana "Dimeric (Gemini) Surfactants" in Novel Surfactants Preparation, Applications and Biodegradability, C. Holmberg (ed.), Marcel Dekker, (1998) 241, gibt eine Übersicht über den Stand der Technik.

Gegenstand der meisten Veröffentlichungen sind ionische Geminitside, da diese eine sprunghafte Verbesserung der Grenzflächenaktivität, gemessen z. B. anhand der kritischen Mizellbildungskonstante oder der Senkung der Oberflächenspannung von Wasser, im Vergleich zu konventionellen Tensiden möglich machen.

Geminitside sind zunächst im wesentlichen zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmittel empfohlen worden. In JP-A 08/268 865 wird der Einsatz von Geminitsiden auch in kosmetischen Formulierungen beschrieben. Dort sind Formulierungen vorgeschlagen worden, in denen konventionelle, anionische Tenside durch ebenfalls anionische, aber deutlich hautmildere Geminitside ohne besondere Anpassung der Formulierungen ausgetauscht wurden.

In der EP-A-0 697 244 werden amphotere Geminitside beschrieben, die auch als Mischung mit anderen anionischen, nichtionischen, kationischen oder amphoteren Tensiden eingesetzt werden können; als Verwendung ist der Einsatz in Reinigungsmitteln offenbart.

Aus der WO 95/19953 sind Geminitside (Geminamide) bekannt, die als Komponente u. a. in üblichen Reinigungsmittel-Zusammensetzungen verwendet werden können. Die WO 95/19955 nennt Geminipolyether als eine weitere Klasse von Geminitsiden, die ebenfalls auf dem vorstehenden Anwendungsgebiet eingesetzt werden können. Gemische von Geminitsiden des alkoxylierten Bisalkylphenol-Typs mit anderen Tensiden sind aus der WO 97/23449 bekannt.

In der JP-A 11/60430 und JP-A 11/60437 wird der Einsatz von anionischen Geminitsiden in Kosmetika beschrieben, wobei diese auch gemeinsam mit anderen Tensiden vorliegen können.

Die direkte Substitution konventioneller Tenside durch Geminitside führt jedoch nicht, wie aufgrund der großen Verbesserung der Grenzflächenaktivität möglicherweise hätte erwartet werden können, zu signifikanten Effizienzsteigerungen oder anderen, die Eigenschaften der Anwendungsformulierungen verbessernden Effekten. Der geringe Vorteil der Tensid-Substitution rechtfertigt den Aufwand, der durch den Einbau eines weiteren Strukturelements in die Grundstruktur entsteht, nicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Zusammensetzung enthaltend Geminitside und Hilfsstoffe, im folgenden als Tensidzusammensetzung bezeichnet, bereitzustellen, die es ermöglicht, die aus bestimmten Anwendungen bekannten Vorteile von Geminitsiden für ein möglichst breites Anwendungsspektrum nutzbar zu machen und damit für ihre Anwendung einen breiteren großtechnisch interessanten Bereich zu erschließen.

Lösung dieser Aufgabe sind Tensidzusammensetzungen aus mindestens einem Geminitsid und mindestens einem Co-Amphiphil eines HLB-Werts von kleiner 6, wobei die Tensidzusammensetzung 1 bis 70 Gew.-% Geminitsid und 99 bis 30 Gew.-% Co-Amphiphil bezogen auf die Summe der Komponenten Geminitsid und Co-Amphiphil enthält. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen dargestellt.

Es wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen enthaltend Geminitside und Co-Amphiphile nicht nur punktuell zu einer Optimierung der Anwendungseigenschaften führen, sondern eine hohe Multifunktionalität aufweisen und darüber hinaus auch noch eine höhere Wirksamkeit im Vergleich zu Mischungen aus konventionellen (Nicht-Gemini-)Tensiden und Co-Amphiphilen zeigen.

Die Multifunktionalität äußert sich z. B. darin, daß es überraschend möglich wird, mit ein und derselben Mischung aus Gemini- und Co-Tensid ein hydrophiles Pigment in einer Ölphase wie auch in einer Wasserphase oder auch ein hydrophobes Pigment in einer Ölphase oder in einer Wasserphase zu dispergieren. Bei einigen erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung geht die Multifunktionalität sogar so weit, daß man mit ein und derselben Tensidzusammensetzungen sowohl hervorragend emulgieren wie auch dispergieren kann, ohne das verwendete Emulgator-respektive Dispergatorsystem an das jeweilige Anwendungsproblem anpassen zu müssen.

Die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen hergestellten O/W-Emulsionen zeichnen sich bei Einhaltung der "Phase Transfer Temperature"-Methode bei ihrer Herstellung durch eine um Größenordnungen geringere Öltröpfchengröße aus.

Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen verleihen mit ihnen hergestellten Emulsionen oder Dispersionen eine bisher auch bei nichtionischen Systemen unbekannte Elektrolytstabilität. Vergleicht man mit bekannten Komplexeemulgatoren, so führt eine um den Faktor 5 bis 10 erhöhte Menge an Elektrolyt, die zum Zusammenbruch konventioneller Emulsionen führt, bei Emulsionen, die erfindungsgemäße Komponenten enthalten, nicht zum Zusammenbruch der Emulsion. Die aus den erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen hergestellten Emulsionen oder Dispersionen bleiben in einem pH-Wert-Bereich von 3 bis 12 ohne weiteres stabil.

Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen weisen darüber hinaus filmbildende Eigenschaften auf, was sich

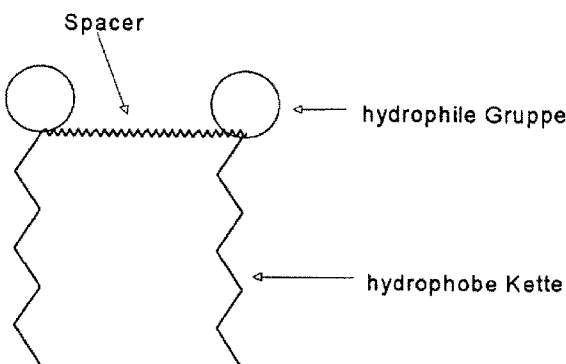
als sehr günstig für ihre vielseitige Verwendung erweist, besonders bei Anwendungen in Cremes zur Hautpflege, beim UV-Schutz oder bei Haarpflege-Anwendungen.

Zu der rein technischen Funktionalität kommt eine außerordentliche Mildheit. So läßt sich durch Zusatz der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen zu Alkylethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten und anderen anionischen Tensiden deren Irritationspotential signifikant herabsetzen. Die Tensidzusammensetzungen zeichnen sich ebenfalls dadurch aus, daß sie eine erhebliche Affinität zu den verschiedensten Grenzflächen zeigen. Je nach Anwendung führt das neben den formulierungstechnischen Vorteilen zu weiteren Anwendungsvorteilen wie der Verbesserung der Naß- und Trockenkämmbarkeit bei Einsatz in Haaren, einer antistatischen Ausrüstung/Effekt und zu einem seidigen Hautgefühl.

Die überraschend aufgedundene Multifunktionalität bzw. universelle Einsetzbarkeit ist sowohl für einzelne Tenside als auch für Kombinationen konventioneller Tenside und Co-Tenside bisher unbekannt und erlaubt eine deutliche Vereinfachung von Formulierungen, eine Verkürzung der Formulierungsentwicklung und eine Verbesserung der zugehörigen Logistik. Darüberhinaus werden wesentlich leistungsfähigere Anwendungsformulierungen zugänglich.

Unter Geminittensiden versteht man – im Rahmen der vorliegenden Erfindung – grenzflächenaktive Verbindungen, die aus mindestens zwei, vorzugsweise zwei, Tenseinheiten, d. h. aus hydrophiler Kopfgruppe und hydrophober Gruppe, bestehen, die durch zumindest einen, vorzugsweise einen, Abstandhalter, Spacer genannt, in der Nähe der Kopfgruppe miteinander verknüpft sind. Die Gemini- oder Zwillings-tenside werden auch Dimertenside genannt und tragen ihren Namen auf grund ihrer besonderen Bauart. Abhängig von der Natur der Kopfgruppe gibt es anionische, nichtionische, kationische und amphotere Geminittenside. Anders als konventionelle Tenside, die man ebenfalls in diese Gruppen einteilt, können Geminittenside jedoch auch Kombinationen von Kopfgruppen unterschiedlichen Charakters tragen. Dabei handelt es sich meist um Kombinationen aus nichtionischen und ionischen Gruppen.

Bei Kombinationen von ionischen mit nichtionischen Kopfgruppen überwiegt die Natur der ionischen Kopfgruppe im resultierenden Geminittensid, so daß Kombinationen aus nichtionischer und anionischer Kopfgruppe als anionische Geminittenside klassifiziert werden. Analoges gilt für die Kombinationen nichtionischer mit kationischen oder amphoteren Kopfgruppen. Für die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen ist in erster Linie die Morphologie, also die relative Anordnung der verschiedenen Struktureinheiten (hydrophile Gruppen, Spacer, hydrophobe Ketten) zueinander, entscheidend und nicht die Art der Kopfgruppe. Die erfindungsgemäß eingesetzten Geminittenside weisen demnach folgende Struktur auf:

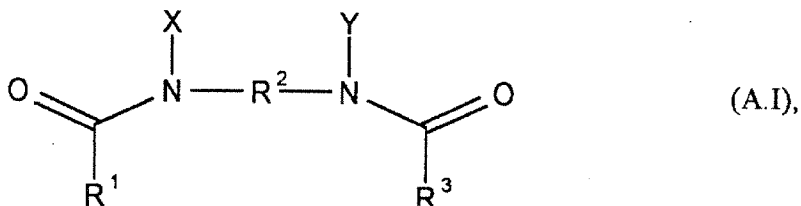


Zu den bevorzugt in den erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen eingesetzten Geminittensiden zählen solche, die an der Verknüpfungsstelle zwischen Spacer, hydrophiler und hydrophober Gruppe Stickstoffatome enthalten. Dazu gehören bevorzugt Geminittenside mit Amin- oder Amidgruppen aufweisenden Spacern aber auch sich von Dicarbonsäuren ableitende Spacer, sich von Betainstrukturen ableitende, hydrophile Doppelkopfgruppen, die gegebenenfalls durch Alkoxylieren (insbesondere Ethoxylieren) hergestellte Seitengruppen aufweisen, die Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Carbonsäure oder Alkoholgruppen (einschließlich Polyalkoholen) tragen können, und hydrophoben Doppelketten mit 5 bis 25 C-Atomen, die verzweigt oder unverzweigt sein können und bis zu 2 nicht benachbarte Doppelbindungen tragen können.

Die folgenden Strukturvarianten der Geminittenside sind für die erfindungsgemäße Tensidzusammensetzungen besonders geeignet.

Variante A: Auf amid- oder aminhaltigen Spacern beruhende Strukturen

A.I Geminittenside der allgemeinen Formel (A.I) analog WO 96/14926



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

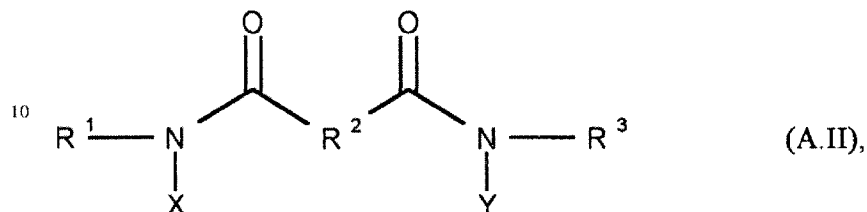
R^1, R^3 C₅- bis C₂₅-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt;

R^2 C₁- bis C₁₂-Alkylen;

X, Y (C₂H₄O)_x(C₃H₆O)_y-FR; x + y ≥ 1, x: 0-15, y: 0-10 und

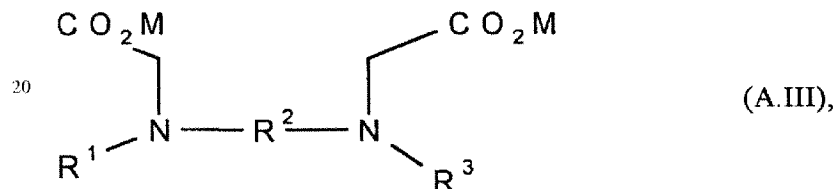
FR -SO₃M, -CH₂-CO₂M, -P(O)(OM)₂, H, -C₃H₆SO₃M; oder -CH₂(CH(OH))₄CH₂OH, soweit x + y = 0; wobei M = Alkali, (Alkyl)Ammonium, Alkanolammonium, H oder ½ Erdalkali ist.

5 A. II Geminitside mit Dicarbonsäure-stämmigen Spacern der allgemeinen Formel (A.II) analog WO 96/25388



15 wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (A.I) angegebene Bedeutung haben.

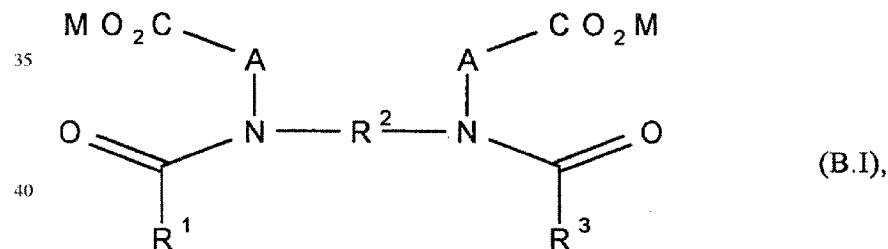
A. III Amphotere Geminitside der allgemeinen Formel (A. III) analog WO 97/31890



25 wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (A.I) angegebene Bedeutung haben. Geminitside der allgemeinen Formel (A.III) sind amphotere Verbindungen, so daß sie bei entsprechend saurem Umgebungsmedium auch kationisch werden können.

30 Variante B: Auf amid- oder aminhaltigen Spacern beruhende Strukturen

B.I Geminitside der allgemeinen Formel (B.I) analog DE 196 22 612 oder JP-A 10-175934



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

45 R^1, R^3 C₅- bis C₂₅- Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt;

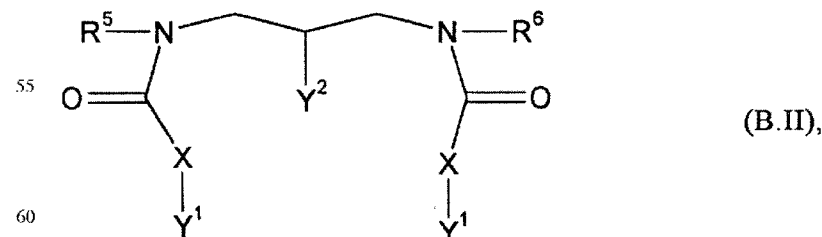
R^2 C₁- bis C₁₂-Alkylen;

A CHR⁴, CH₂, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈;

R^4 Rest einer Aminocarbonsäure und

50 M Alkali, (Alkyl)Ammonium, Alkanolammonium, H oder ½ Erdalkali.

B.II Geminitside der allgemeinen Formel (B.II) analog EP 0 708 079



wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (B.I) angegebene Bedeutung haben und

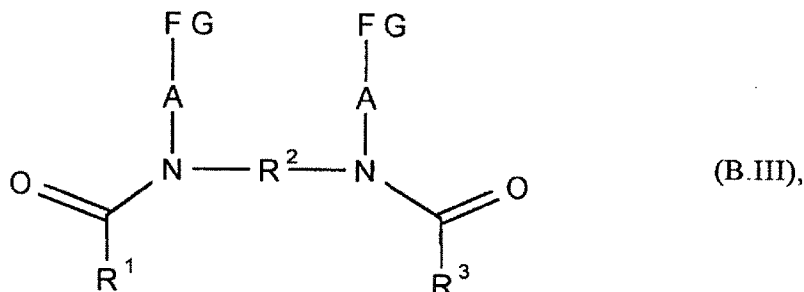
65 R^5, R^6 C₆- bis C₃₆-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt;

X Alkyl- oder Alkenylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die mit einer Hydroxylgruppe oder einer Sulfonsäuregruppe oder einer Carboxygruppe substituiert sein kann;

Y^1 eine Sulfonat- oder Sulfatgruppe oder eine Carboxylgruppe und

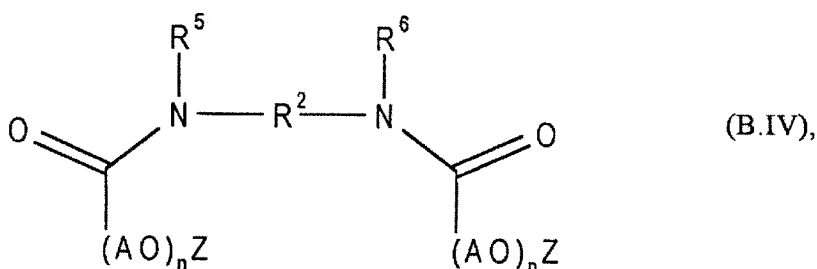
Y² eine Hydroxylgruppe, ein Schwefelsäurerest oder -O-(CO)X-COOH bedeuten.

B.III Geminitenside der allgemeinen Formel (B.III) analog JP-A-8-311003



wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (B.I) angegebene Bedeutung haben und FG -COOM oder -SO₃M bedeutet.

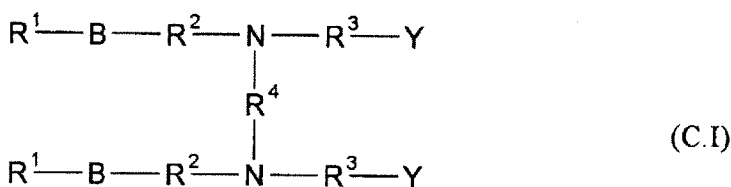
B.IV Geminitenside der allgemeinen Formel (B.IV) analog JP-A 11-60437



wobei die Substituenten, die bei den allgemeinen Formeln (B.I) und (B.II) angegebene Bedeutung haben und AO Alkylenoxideinheiten, d. h. Ethylenglykol-, Propylenglykol und Butylenglykolethereinheiten, allein oder statistisch oder blockweise verteilt, mit n = 1 bis 20 und Z -SO₃M, -C₂H₄SO₃M, -C₃H₆SO₃M, -P(O)(OM)₂ oder -CH₂-COOM, -C₂H₄-COOM bedeuten.

Variante C: Auf amid- oder aminhaltigen Spacern beruhende Strukturen

C.I Geminitenside der allgemeinen Formel (C.I) analog EP 0 697 244



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹ C₅- bis C₂₅-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt, hydroxysubstituiert oder perfluoriert;

R² C₁- bis C₁₂-Alkylen oder hydroxysubstituierte Derivate davon;

B eine Amidgruppe [-C(O)N(R²)- oder -N(R⁵)C(O)-], eine Carboxylgruppe [-C(O)O- oder -OC(O)-], eine Polyethergruppe [-O(R⁶)-O]_x-];

R⁵ für C₁- bis C₄-Alkyl oder hydroxysubstituiertes Alkyl oder H steht;

R⁶ für C₂- bis C₄-Alkylen;

x eine Zahl von 1 bis 20;

R³ für C₁- bis C₁₂- Alkyl oder hydroxysubstituierte Derivate davon, R⁷-D-R⁷ oder eine Polyethergruppe [-O(R⁶)-O]_x-];

R⁷ für C₁- bis C₆- Alkylen oder hydroxysubstituierte Derivate davon;

D -O-, -S-, -N(R⁸)-;

R⁴ Alkylen oder Alkylaryl mit 1 bis 12 C-Atomen oder die hydroxysubstituierten Derivaten oder R⁹-D¹-R⁹;

R⁸ C₁- bis C₁₂-Alkyl oder hydroxysubstituiertes Alkyl oder H oder R⁹-D¹-R⁹;

R⁹ für C₁- bis C₆- Alkylen oder hydroxysubstituierte Derivate davon oder Aryl;

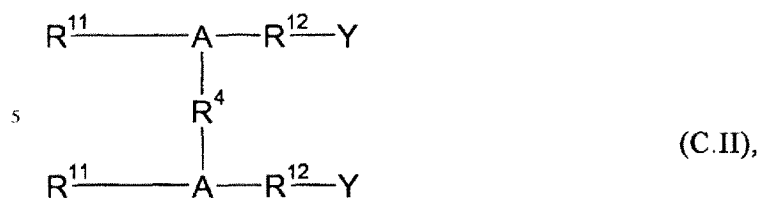
D¹ -O-, -S-, -SO₂-, -C(O)-, [-O(R⁷)-O]_x-, (R¹⁰)_i[N(R¹⁰)]_z oder Aryl;

R¹⁰ C₁- bis C₁₂-Alkyl oder hydroxysubstituiertes Alkyl oder H oder Aryl;

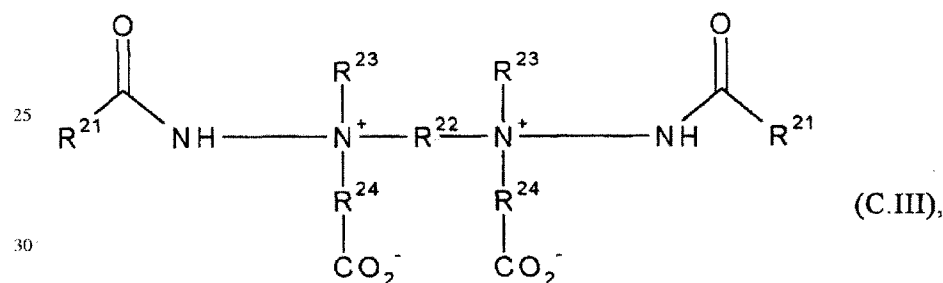
t, z unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten und

Y unabhängig voneinander für -SO₃H, O-SO₃H, -OP(O)(OH)₂, -P(O)(OH)₂, -COOH, -CO₂-C₆H₄-SO₃H und deren Salze davon steht.

C.II Geminitenside der allgemeinen Formel (C.II) analog EP 0 697 245



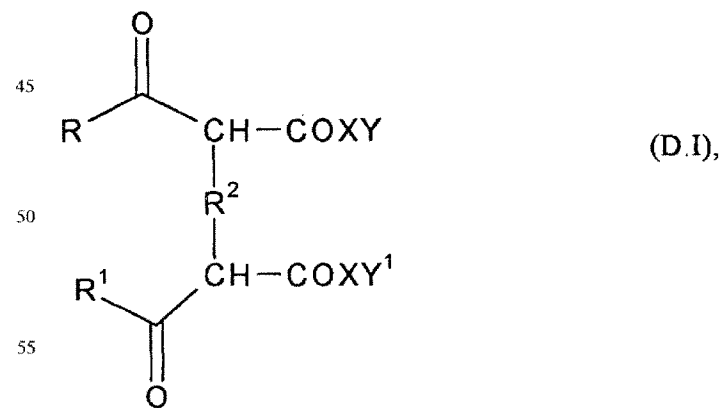
- 10 wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (C.I) angegebene Bedeutung haben und
 R^{11} C₅- bis C₂₃-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt, hydroxysubstituiert oder perfluoriert oder R¹⁴-B-R²;
 R^{14} C₁- bis C₁₂-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt, oder die hydroxysubstituierten Derivate;
 R^{12} C₁- bis C₁₂-Alkylen, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt, oder die hydroxysubstituierten Derivate oder eine Amidgruppe [-C(O)N(R²)- oder -N(R⁵)C(O)-], eine Carboxylgruppe [-C(O)O- oder -OC(O)-], eine Polyethergruppe [-O(R⁶-O)_x-] oder R⁹-D¹-R⁹ und
 Δ -CR⁶= oder -N= unter der Voraussetzung, daß wenn Δ gleich -N= ist, R^{11} gleich R¹⁴-B-R² bedeuten.
 20 C.III Geminitside der allgemeinen Formel (C.III) analog DE 42 27 391 und DE 196 08 117



- wobei die Substituenten die für die allgemeinen Formeln (C.I) und (C.II) angegebene Bedeutung haben und
 R^{21} C₅- bis C₂₃-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt;
 R^{22} , R^{24} C₁- bis C₆ Alkylen;
 R^{23} Methyl, Ethyl, Propyl oder eine Polyethergruppe [-O(R⁶-O)_x-] bedeuten.
 35

Variante D

- 40 D.I Geminitside der allgemeinen Formel (D.I) analog US 5,863,886

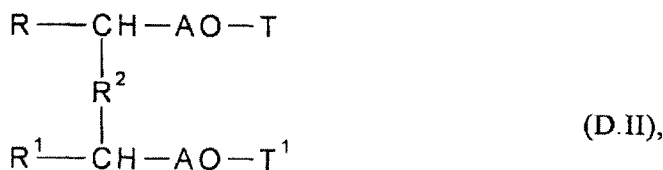


- wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:
 R , R^1 C₅- bis C₃₀-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt, hydroxysubstituiert oder perfluoriert;
 R^2 C₁- bis C₁₀- Alkylen, Arylen und hydroxysubstituierte Derivat, ein Polyether [-O(R⁴O)_x-], -S-, -SO₂-, -O-, -S-S-, -O-R⁵-O- oder -S-R⁵-S-; Variable für eine direkte Bindung zwischen den beiden α -Kohlenstoffen;
 R^4 C₂- bis C₄-Alkylen;
 R^5 C₁- bis C₁₀-Alkylen, Arylen oder Alkylarylen, -N(R⁶)- oder -(NR⁶)-R⁷-(NR⁶)-;
 R^6 C₁- bis C₆-Alkyl;
 R^7 C₁- bis C₆-Alkyl, wobei R⁷ und R⁶ auch Teil eines heterocyclischen Ringes sein können;
 X Polyether [-O(R⁴O)_x-], wobei x eine Zahl von 1 bis 30 ist, -O-, NZ;
 65

Z C₁- bis C₁₀- Alkyl, Aryl, Alkylaryl oder H und

Y, Y¹ unabhängig voneinander H, -CH₂-COOH und Salze, ein Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, wie Erythrose, Threose, Ribose, Arabinose, Xylose, Fructose, Lyxose, Allose, Altrose, Glucose, Mannose, Galactose und ihre Mischungen.

D.II Geminitside der allgemeinen Formel (D.II)



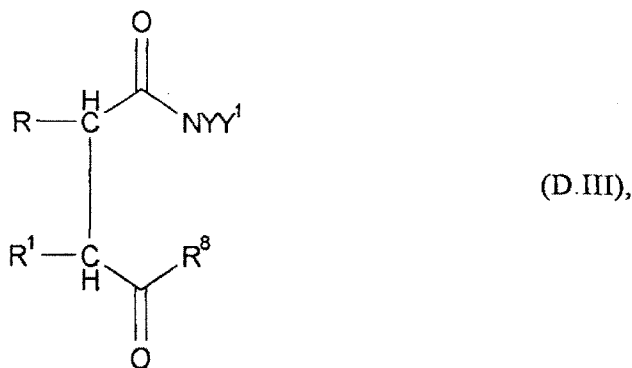
wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (D.I) angegebene Bedeutung haben und

AO -C(O)-, -C(O)-[O(R⁴O)_x]-, -CH₂-[O(R⁴O)_x]-, -CH₂-O-;

T, T¹ unabhängig voneinander -OM, -H, -CH₃, -C₂H₅, -SO₃M, -CH₂COOM, -C₂H₄-COOM, -C₃H₆-SO₃M, -O-P(O)(OM)₂ und

M Alkyl, ½ Erdalkali, Ammonium, Mono-, Di-, Trialkanolammonium oder H bedeuten.

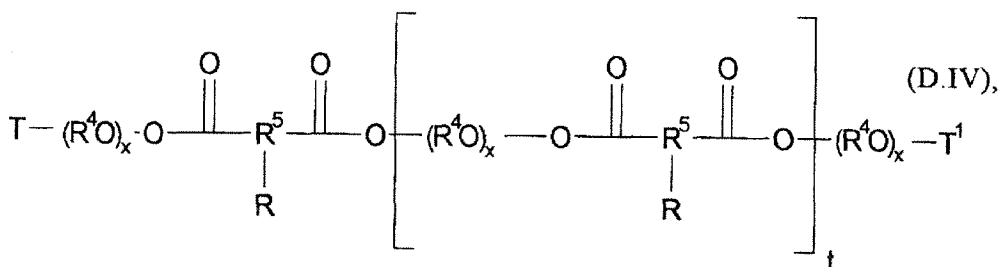
D.III Germinitside der allgemeinen Formel (D.III) analog WO 96/16930



wobei die Substituenten die für die allgemeinen Formeln (D.I) und (D.II) angegebene Bedeutung haben und

R⁸ NYY¹, -O(R⁴O)_xH oder -O(R⁴O)_x-C(O)-CH₂-CHR¹-C(O)NYY¹ bedeutet.

D.IV Geminitside der allgemeinen Formel (D.IV) analog WO 96/25384



wobei die Substituenten die für die allgemeinen Formeln (D.I), (D.II) und (D.III) angegebene Bedeutung haben und t eine ganze Zahl von 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 4 bedeutet.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Co-Amphiphile weisen einen HLB < 6 auf, wobei sich der HLB nach der bekannten Formel $\text{HLB} = \text{E}/5$ (E Gew.-% des hydrophilen Molekülteils) kalkulieren läßt.

Für die Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen in Emulsionen sind besonders bei Raumtemperatur (25°) festen Co-Amphiphile geeignet, für Dispersionen sind es bevorzugt die bei Raumtemperatur flüssigen. Zu diesen bevorzugten Co-Amphiphilen gehören C₆- bis C₄₀-, bevorzugt C₈- bis C₂₄-Alkylalkohole, besonders bevorzugt Cetylalkohol oder Behenylalkohol, die verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ein- bis dreifach nicht-benachbart ungesättigt, acyclisch oder alicyclisch sein können, nicht neutralisierte C₆- bis C₂₄-, bevorzugt C₈- bis C₂₂-Alkylcarbonsäuren, die verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ein- bis dreifach nicht-benachbart ungesättigt, acyclisch oder alicyclisch sein können, Alkylaryl-derivate, Sorbitanester (C₆ bis C₂₂), Methylglucosidester (C₆ bis C₂₂), Zuckerester (C₆ bis C₂₂), Mono-, Di- und Triglyceride von C₆- bis C₂₂-Carbonsäuren oder Mischungen daraus, wobei Glycerinmono-di-stearat besonders bevorzugt ist, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ein- bis dreifach nichtbenachbart ungesättigt, sowie Mono- und Diglyceride der vorgenannten Säuren, und ihre mit Milchsäure und/oder Zitronensäure weiter-veresterten Derivate, C₆-bis C₂₂-Polyglycerinester, C₆- bis C₂₂-Propylenglycolester, darüber hinaus Vitaminester (z. B. Vitamin E-acetat, Vitamin A-palmitat), Salicylsäure, Benzoesäure, Lecithine (aus Pflanzenölen oder tierischen Ursprungs). Besonders bevorzugt sind hier die Alkohole, Säuren und Mono-, Diglyceride der vorstehend genannten Carbonsäuren.

Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen liegen mit Mischungsverhältnissen von 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% Geminitsid oder einer Mischung der geeigneten Geminitside und entsprechend 99 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 95 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 95 bis 60 Gew.-%

% Co-Amphiphil vor. Besonders bevorzugt bestehen die Tensidzusammensetzungen aus den genannten Komponenten in den genannten Anteilen. Entsprechend den genannten Mischungsanteilen von Geminitsid(e) und Co-Amphiphil können auch Mischungen mehrerer Co-Amphiphilen - z. B. bis zu 5 verschiedene, bevorzugt jedoch 3 verschiedene - eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Mischungsanteilkomponenten aus deutlich hydrophoben und etwas hydrophile-

5 Co-Amphiphilen. Die Verteilung ihrer Anteile richtet sich nach der Hydrophilie des Geminitsids - ist es z. B. sehr hydrophil, kann der Anteil des hydrophoberen Co-Amphiphils bei 30 bis 60% des Co-Amphiphil-Anteiles in der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung liegen, wobei die Co-Amphiphile eine HLB-Wert Differenz von größer 2 Einheiten aufweisen. Bevorzugt sind hier Mischungen aus länger-kettigen Alkoholen, wie Cetylalkohol oder Behenylalkohol, Glycerinmono-di-stearat (GMS) und mit Zitronensäure verestertem Glycerinmonostearat oder länger-kettigen Alko-

10 holen, wie Cetylalkohol oder Behenylalkohol oder Erucaalkohol, GMS und Stearinsäure, ganz besonders bevorzugt sind Mischungen aus Behenylalkohol, GMS und mit Zitronensäure verestertem Glycerinmonostearat. Ohne die Erfindung auf diesen Mechanismus einzuschränken, kann man annehmen, daß die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen eine überraschend hohe Neigung zur Ausbildung ausgeprägter flüssigkristalliner lamellarer Phasen oder auch zu vesikulären Strukturen haben, die eine ganz erstaunliche Grenzflächenelastizität aufweisen und so hoch effizient zu stabilen feinteiligen Emulsionen oder sehr stabilen Dispersionen führen. Die flüssigkristallinen lamellaren Phasen, die man mit Hilfe der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen erhält, haben eine besonders weite Ausdehnung im Phasendiagramm der Anwendungsformulierung. Die flüssigkristallinen lamellaren Phasen können als Gelnetzwerk die jeweiligen Formulierungen stabilisieren und/oder können als viskositätsgebende dritte Phase zur Steuerung des jeweiligen Systems hinsichtlich seiner Viskosität aber auch hinsichtlich der Spreitung eingesetzt werden.

Herstellungsverfahren der Tensidzusammensetzungen

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen in Form von Emulsionen mit außerordentlich geringer Tröpfchengröße der diskontinuierlichen Phase ist die Phasentransfer-Temperatur-Methode (PTT, Phase Transfer Temperature). Die PTT Methode lehnt sich an die für ethoxylierte Tenside beschriebene Phaseninvertmethode (K. Shinoda, H. Saito, J. Colloid Interface Sci., 34 (1969) 238.) insofern an, als daß auch sie einen Phasenübergang mit einer extrem niedrigen Grenzflächenspannung ausnutzt. Der Phasenübergang wird definiert durch den Übergang von einer mizellengeprägten Phase zu einer überwiegend lamellaren Phase.

Das Co-Amphiphil wird kurz oberhalb einer kritischen Temperatur, die durch seinen Schmelzpunkt und seine Löslichkeit in der Ölphase festgelegt ist, mit der wäßrigen Geminitsid enthaltenden Phase, die sich knapp unterhalb dieser Temperatur befindet, kombiniert. Bei der Mischung der beiden Phasen wird wahrscheinlich das Co-Amphiphil - beschleunigt durch die durch Abkühlung schlechter werdende Löslichkeit in der Ölphase - verstärkt in die Mizellen der Geminitside aufgenommen. Bei der hohen Neigung der nun vorhandenen Mischung, eine flüssigkristalline lamellare Phase auszubilden, entsteht diese, begünstigt durch das rasche Anwachsen der Mizellen, sehr schnell und führt zu überraschend kleinen und stabilen Öltröpfchen.

Das so erhaltene Ergebnis für die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen ist signifikant besser als das Vorgehen nach den klassischen Emulgiermethoden (Übersicht J. Britto, Euro Cosmetics, 7-8 (1998) 30). Setzt man umgekehrt die PTT Methode für Mischungen aus konventionellen Tensiden und Co-Amphiphilen ein, verbessern sich deren Eigenschaften im allgemeinen nicht.

Anwendungsbeispiele

Die nachfolgend aufgeführten Verwendungen zeigen beispielhaft die möglichen Anwendungsfelder auf. Besonders bevorzugt ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen als Emulgier- oder Dispergierhilfsmittel, als Zusatz zu konventionellen (Nicht-Gemini-)anionischen Tensiden oder als Zusatz zu Haar- und Hautreinigungsmittel-

45 Formulierungen.

Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen können zur Formulierung von O/W-, W/O-Emulsionen (z. B. unter Einsatz von Lecithin als Co-Amphiphil) und von Microemulsionen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen sind in Anwendungsformulierungen in der Kosmetik, Körperpflege und Dermatologie, in der Agrochemie wie auch zur Formulierung von Beschichtungsmitteln wie Lacke und Farben (als Dispergatorsystem, als Agens im Primer, als Additiv zur Verbesserung der Dispersion und Tröpfchengrößenverteilung der organischen Phase in wasserbasierenden Lacken) oder als Tinten und Druckfarben einsetzbar. Schließlich eignen sich die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen auch in ihrer Eigenschaft als Emulgatoren und Dispergatoren zur Vereinfachung oder Verbesserung der Applikationsformen von Pharmaka, z. B. zur kontrollierten Wirkstoff-

55 Freigabe ("controlled release") von Pharmaka.

Die vorliegende Erfindung betrifft damit als besondere Ausführungsform kosmetische und dermatologische Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen, haarkosmetische Zubereitungen zur Pflege des Haares und der Kopfhaut, Zubereitungen für die Mund- und Gebißhygiene und -pflege, kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen und kosmetische Desodorantien.

Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen können in nachfolgenden Formulierungen für die Körperpflege oder kosmetische oder dermatologische Zwecke eingesetzt werden: in Pumpsprays, Aerosolsprays, Cremes, Salben, Tinkturen, Lotionen, Nagelpflegeprodukte (z. B. Nagellack, Nagellackentferner, Nagelbalsame), Bodylotionen, Aftershave, Hautaufhellungsmittel, Bräunungscrmes, wasserfeste Sonnenschutzcremes oder -lotionen, dekorative Kosmetika (wie Lippenstifte und Eyeliner); Shampoos, Antischuppenshampoos, Haarkuren, Haarfestiger, Haarspülungen, Babyshampoos, Haar-Conditioner, Dauerwellformulierungen, Haar-Relaxer-Formulierungen (sogenannte Relaxer Kits zur Entfernung von Locken), Waschgele, Dusch- und Badegele bzw. Dusch- und Badezusätze, Handwaschlotionen, Desodorantien (wie Roll-on, Stift, Spray), Zahnputzmittel, Gebißreiniger, Mundwässer, Schaumbäder, Ölbäder, Ölschaumbäder, Make-up-Entferner besonders Augenmake-up-Entferner, Gesichtsreinigungscrmes, Haarcrmes (Pomaden), Feuchtig-

keitscremes, Pflegecremes sowie Tagescremes (mit oder ohne zusätzlichen Lichtschutz), Fußcremes, liposomhaltige Gele, Haarconditioniergele, Haarentfernungsmittel (z. B. in Form von Cremes), Rasiergele oder -schäume, Massagecremes, Pflegemasken, Foundationcremes, Haarwellmittel, Haarfärbemittel, Stückseifen vom Kombibar-Typ, Syndetseifen und flüssige Handwaschseifen.

Von den sonstigen Ingredienzien, mit denen die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen bei der Herstellung von Formulierungen für die Körperpflege oder kosmetische Zwecke kombiniert werden können, seien beispielhaft genannt: Alkylsarcosinate, Cellulose- und Guarderivate, Aromaöle, Lavendel-, Anis-, Rosmarin-, Fichtennadel- und Latschenkiefernöl, Teebaumöl oder Calendula-Öl, Nachtkerzenöl, Mundpflegearomaöle (z. B. "Dragoco ZM 0065"), Parfümöle; Pflegeöle wie Avocado-, Jojobaöl oder Aloe Vera; dialkylierte Essigsäure, UV-Absorber (wie in der EU-Direktive Nr 76/768/CEE und ihren Anhängen und Modifikationen aufgeführt), Dihydroxyaceton, Benzophenon, Octyltria-
 zon, Methoxyzimtsäure und ihre Derivate, Melanin und -Derivate, langkettige Dialkylether, Methylbenzylidencampher, Ester der Salicylsäure, Hyaluronsäure und ihre Derivate, Cyclodextrine (z. B. als Geruchshemmer oder gefüllt z. B. mit Duftstoffen und/oder Wirkstoffen), Vitamine wie Vitamin A oder E, Vitaminderivate wie Vitamin A-Palmitat, Squalan, Squalen, β -Carotin und weitere Farbstoffe, Tocopherol und Tocopherolderivate (wie Tocopherolacetat), Retinylpalmitat, Bisabolol, d-Panthenol, Ascorbinsäure, Antioxydantien, Pflanzensteroiden (wie Ergosterin und β -Sitosterin) und deren Derivate, Cholesterin und dessen Derivate, Parabene und deren Derivate (wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butyl-Paraben), Perleffektstoffe, Entzündungshemmer, Ceramide, Pseudoceramide, Imidazolidinylharnstoff, Diisoarachidylidilinoleat, Polymere (wie Polyacrylamide, Carboxyvinyl-Polymere, Maleinsäureanhydrid-Oleat-Copolymere, Polyethylenglykolmono- oder -diester, Polyvinylpyrrolidon, Polysaccharide, Polyacrylate, Fluorkohlenwasserstoffe), kationische Polymere (wie Diethylallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymere, Antitranspirantien (wie Aluminium- oder Zirkoniumsalze), Zitronensäure, Milchsäure, Octylmethoxycinnamat, Phospholipide, Natriumpyrrolidincarboxylat, Gelatine, Alginate, Albumin, Kollagen und Kollagenderivate, Bienenwachs, Wachsester aus langkettigen Carbonsäuren (verzweigt oder unverzweigt) und langkettigen Alkoholen (verzweigt oder unverzweigt), Dimethylsiloxane (acyclisch, cyclisch, leicht flüchtig bis ölarzig), Phenyltrimethicon, Xanthangummi, Stärkederivate, Glycerin, Ascorbinsäure, Polyethylenglykole sowie ihre Mono- und Dicarbonsäureester, Fettsäuremono-, -di- und -triglyceride und ihre Derivate (-sulfate, -citrate, -lactylate, -lactate, -tartrate), Carnaubawachs, Lecithin, Chlorhexidin-Salze, Benzethoniumchlorid, Benzalkoniumchlorid, Triclosan, Triclocarbon, Methylchlorisothiazolin, Methylisothiazolin, Chlorxylenol, DMDM-Hydantoin, Alkyltrimethylammoniumbromid, Salicylsäure und deren Derivate, Inosit-Derivate, acylierte Ethylendiamin-Derivate, für kosmetische Zwecke zugelassene Farbstoffe (wie sie beispielsweise in der Veröffentlichung "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, Seite 81 ff, zusammengestellt sind) sowie Alkohole von C_6 bis C_{24} , Guerbetalkohole und -säuren.

Weitere Ingredienzien sind:

Antioxydantien, z. B. gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie DL-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. "Anserin X") Carotinoide, Carotine (z. B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cyftamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin in sehr geringen verträglichen Dosierungen ferner (Metall-)Chelatoren (z. B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäuren, Phytinsäuren, Lactoferrin-, -Hydroxysäuren (z. B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure, Huminsäure, Gallensäure), Gallenextrakt Bilirubin, Biliverdin, EDTA, und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure, Folsäure und deren Derivate), Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A-palmitat) sowie Konylkrylbenzoat des Benzocharzes, Ruinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharnsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO , $ZnSO_4$), Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe. Die Menge der Antioxydantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen liegt vorzugsweise bei 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxydantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen. Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxydantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Weitere Ingredienzien sind:

UVB-Filter (öllöslich oder wasserlöslich), als öllösliche Substanzen sind z. B. zu nennen: 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z. B. 3,4,4-Trimethylbenzyliden-campher, 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-Dimethylamino-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Dimethylaminobenzoesäureamylester, Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester; Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure-(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzylmalonsäure; als wasserlösliche Substanzen sind vorteilhaft: 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze, z. B. Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen und ihre Salze, Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers und ihre Salze.

UVA-Filter, die üblicherweise in kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen enthalten sind. Bei solchen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylthans oder anorganische Pigmente (bevorzugt ZnO).

Üblicherweise werden in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen (UVA und UVB) auch anorganische Pigmente eingesetzt, dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen oder Kombinationen (z. B. Ti- und Fe-Oxide), bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Die vorgenannten Metalloxide sind im allgemeinen entweder mit einer hydrophilen (z. B. Glycerin) oder mit einer hydrophoben Beschichtung, beispielsweise Alkylsilane oder Metallseifen versehen.

Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen eignen sich weiterhin als Zusatzstoffe – beispielsweise als Emulgatorsystem oder als Additiv, um Applikationsparameter anzupassen – zu Pflanzenschutzmitteln, insbesondere Fungiziden, Herbiziden (z. B. mit Wirkstoffen wie Glyphosaten oder Sulfosaten), Insektiziden, Nematociden, Acariciden und Wachstumsregulatoren. Sie emulgieren die Wirkstoffe zu stabilen Spritzbrühen, die die besprühten oder begossenen Objekte gut benetzen und die Wirkstoffe, falls erforderlich auch kontrolliert, über einen längeren Zeitraum freisetzen.

Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen können weiterhin z. B. in Abkochhilfsmitteln für Baumwolle (Beuchen oder Brühen), der Rohwollwäsche, in Walkhilfsmitteln, Egalisierungsmitteln, Schmelz- und Präparationsmitteln, Reservierungsmitteln, Avivagen, Dispersionen, Antielektrostatika, Detachiermitteln, Tierhautentfettungsmitteln, Gerbmitteln und Lederfettungsmitteln angewandt werden.

Auch in Desinfektionsmitteln können die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen zusammen mit allen bekannten desinfizierenden Stoffen eingesetzt werden. Solche desinfizierenden Stoffe sind z. B. Phenole, Kresole, Chlorhexidinsalze, Benzethoniumchlorid, Benzalkoniumchlorid, Triclosan, Triclocarbon, Methylchlorisothiazolidin, Chlorxylenol, DMDM-Hydantoin und Alkyltrimethylammoniumbromid.

Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen eignen sich auch als Dispergatorsystem in Beschichtungsmitteln. Beispielsweise dispergieren und stabilisieren sie wirkungsvoll Pigmente in wasserverdünnbaren Lacken. Zu den dispergierbaren anorganischen Pigmenten zählen Titanoxid, Eisenoxid, Ceroxid, Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Talkumpulver, Kaolin, Bariumsulfat, Aluminium- und Zirkonsalze, Zinkoxid, Silikate und Alumosilikate. Von den organischen Pigmenten seien beispielhaft Phthalocyanin-Grün und -Blau, Ruße und Graphit genannt. Ebenso können die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen in Dispersionsfarben eingesetzt werden, wo sie wiederum Pigmente, aber auch die polymeren Bindemittelteilchen dispergieren, die Dispersion stabilisieren und das Benetzen der Substrate fördern, beispielsweise bei ihrem Einsatz in Vorstrichmitteln und Primern. Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen eignen sich ebenfalls als Dispergatoren und/oder Stabilisatoren in Tinten und Druckfarben.

Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen als Dispergatorsystem in therapeutischen Zubereitungen verwenden. Diese Verwendung ähnelt der in Kosmetika. Ebenso wie in Cremes, Salben, Lotionen usw. mit kosmetischen Wirkstoffen können die Tensidzusammensetzungen auch in Cremes, Salben, Lotionen usw. mit therapeutischer Zielrichtung eingesetzt werden.

Eine andere Anwendung finden die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen bei der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation, beispielsweise zur Herstellung von (Meth)acrylat-, Vinylacetat- oder Vinylpropionatdispersionen für Anstrich- oder Klebezwecke oder von (Co)polymerdispersionen von Acrylamid, Acrylsäure, Acrylsäureestern, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Styrol und/oder Butadien, die durch radikalisch initiierte Polymerisation, z. B. mit Azoisobutyronitril als Starter, hergestellt wurden.

Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen können bereits vor einem Einsatz auf einem der vorstehend aufgeführten Anwendungsgebiete mit anderen Komponenten zusätzlich gemischt werden, dann besteht die Tensidzusammensetzung nicht mehr nur aus den beiden zwingenden Komponenten, sondern sie enthält zusätzlich zu diesen weitere Komponenten. Das Einmischen der zusätzlichen Komponenten kann vor dem Einsatz oder auch gleichzeitig mit dem Einsatz auf einem der Anwendungsgebiete erfolgen. Dazu zählen Tenside aber auch andersartige Komponenten, die für den jeweiligen Verwendungszweck der Formulierungen, Mittel, Mischungen, Zubereitungen usw. als Zusatzstoffe bekannt sind. Solche Zusatzstoffe werden in der Folge aufgezählt. Dem Fachmann ist geläufig, welcher Zusatzstoff für welche Verwendung bzw. Formulierung einsetzbar ist. Als Zusatzstoffe seien insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Bleichsysteme, Chelat-bildende Agentien, optische Aufheller und Schauminhibitoren genannt.

Neben den Geminitensiden können jeweils Kombinationen oder einzelne der im folgenden genannten Tenside für die erfindungsgemäßen Verwendungen mit den Geminitensiden kombiniert werden. Hierbei werden gegebenenfalls 0,1 bis 99,9 Gew.-% dieser Tenside eingesetzt, bezogen auf das Gesamtgewicht der verschiedenen Tenside. Als nicht limitierende Beispiele für nichtionische grenzflächenaktive Substanzen seien Fettsäureglyceride, Fettsäurepolyglyceride, Fettsäureester, Alkoxylate höherer Alkohole, alkoxylierte Fettsäureglyceride, Polyoxyethylenoxypropylenglykolfettsäureester, Polyoxyethylenorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-Rhizinusöl- oder gehärtete Rhizinusölderivate, Polyoxyethylenanolinderivate, Polyoxyethylenfettsäureamide, Polyoxyethylenalkylamine, Derivate von Alkanolaminen, Alkylaminooxide, Derivate von Eiweißhydrolysaten, Hydroxymischether, Alkylmono- oder -poly-glycoside und Alkylglucamide (z. B. N-Methylalkylglucamide) aufgeführt.

Als Beispiele für anionische grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Seifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfonate, α -Oleinsulfonate, α -Sulfofettsäurederivate (einschließlich der in VVO 93/25646 beschriebenen), Dicarbonate (wie in DE-A-196 22 612 beschrieben), Sulfonate höherer Fettsäureester, höhere Alkoholsulfate (primär und sekundär), Alkoholethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Sulfate und Carbonate von alkoxylierten Carbonsäurealkanolamiden, Salze von Phosphatestern, Tauride, Isethionate lineare Alkylbenzolsulfonate, verbrückte Alkylbenzolsulfonate, d. h. Dialkyl-mono- oder -disulfonate des Diphenylethers, Alkylarylsulfonate, Sulfate der Polyoxyethylenfettsäureamide und Derivate von Acylaminosäuren, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl- und Dialkylsulfosuccinate, Alkenylsulfosuccinate, Alkyl- oder Alkenylsarcosinate und sulfatierte Glycerinalkylether genannt.

Als Beispiele für kationische grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkyldimethylbenzylammoniumsalze, Imidazolini-

umderivate, Alkylpyridiniumsalze, quaternierte Fettsäureester von Alkanolaminen, Alkylisocholiniumsalze, Benzetoniumchloride und kationische Acylaminosäurederivate genannt.

Als Beispiele für ampholytische und betainische grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Carbobetaine wie Kokosacylamidopropyl-dimethylbetain, Acylamidopentandiethylbetain, Dimethylammonio-hexanoat-acylamidopropan-(oder -ethan-)dimethyl-(oder-diethyl-)betain, alle mit C-Kettenlängen zwischen 10 und 18, Sulfobetaine, Imidazolinderivate, Sojaöllipide und Lecithin genannt. Die erwähnten Amin-N-oxide können auch in polymerer Form vorliegen, wobei ein Verhältnis Amin zu Amin-N-oxid von 10 : 1 bis 1 : 1 000 000 vorliegen muß, die mittlere Molmasse beträgt 500 bis 1 000 000, besonders bevorzugt jedoch 5 000 bis 100 000.

Verschiedene weitere Komponenten können jeweils einzeln oder in Kombinationen mit den erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen kombiniert werden. Von diesen Komponenten seien genannt: Trägerstoffe, Hydrotropica, Prozesshilfsmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Parfums, Lösungsmittel für Flüssigformulierungen (besonders bevorzugt sind Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxygruppen), feste Füller für Stückseifenformulierungen, Perlganzmittel, (z. B. Distearoylglyceride), Konservierungsmittel oder Pufferungssysteme. Sollte ein höheres Schäumvermögen der Formulierung, wie in einigen Körperpflegemitteln, erforderlich sein, so kann dieses z. B. durch den Zusatz von C₁₀- bis C₁₆- Alkanolamiden (in Konzentrationen von 1 bis 10 Gew.-% der Gesamtformulierung) erhöht werden. Auch weitere wasserlösliche Magnesiumsalze können zur Erhöhung des Schäumvermögens und der Fettlösekraft in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% zugesetzt werden. Wenn notwendig, können einige der obengenannten Tensidkomponenten auch durch Adsorption auf poröse hydrophobe Substanzen stabilisiert und mit einer weiteren hydrophoben Schicht versiegelt in die Formulierung eingearbeitet werden.

Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen verschiedene Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung näher erläutern.

Herstellung von Dispersionen

Als Micropigmente werden ein mit Aluminium und Glycerin gecoatetes Titandioxid des Typs UV Titan M 212 (Hersteller Kemira, Finnland) und ein mit Dimethicone (INCI-Nomenklatur) gecoatetes Zinkoxid des Typs Z-Cote HP 1 (Hersteller Sun Smart, USA) eingesetzt. Zum Vergleich werden handelsübliche Dispersionen eingesetzt und vermessen.

Dispersion in Wasser: "Tioveil AQ", (Hersteller Tioxide), ca. 40 Gew.-% Titandioxid in Wasser dispergiert.

Dispersion in Öl: "Tioveil MIG", (Hersteller Tioxide), ca. 40 Gew.-% Titandioxid in Caprin-/Capryl- Triglycerid dispergiert (z. B. "Miglyol 812" der Condea Chemie GmbH).

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgt mit Hilfe des Laser-Light-Scattering Verfahrens. Geminitensid-Mischungen der anderen erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen zeigen ein ähnliches Verhalten. Für diese wird lediglich die Größe Gew.-% Partikel < 1 µm tabellarisch aufgeführt.

Gemin tensid (Formel)	Variante A Struktur
A.A (A.I)	$R^1 = R^3 = C_{11}H_{23}/C_{13}H_{27}$, $R^2 = C_2H_4$, $X = Y = (C_2H_4O-)_x(C_3H_6O-)_ySO_3Na$ mit $x = 14$, $y = 0$
A.B (A.I)	$R^1 = R^3 = C_{11}H_{23}/C_{13}H_{27}$, $R^2 = C_2H_4$, $X = Y = (C_2H_4O-)_x(C_3H_6O-)_yH$ mit $x = 14$, $y = 0$
A.C (A.I)	$R^1 = R^3 = C_{11}H_{23}/C_{13}H_{27}$, $R^2 = C_2H_4$, $X = Y = (C_2H_4O-)_x(C_3H_6O-)_ySO_3TIPA$ mit $x = 11$, $y = 0$; TIPA = Triisopropanolammonium
A.D (A.I)	$R^1 = R^3 = C_{11}H_{23}/C_{13}H_{27}$, $R^2 = C_2H_4$, $X = Y = (C_2H_4O-)_x(C_3H_6O-)_ySO_3Na$ mit $x = 11$, $y = 0$
A.E (A.I)	$R^1 = R^3 = C_{11}H_{23}/C_{13}H_{27}$, $R^2 = C_2H_4$, $X = Y = (C_2H_4O-)_x(C_3H_6O-)_yCH_2CO_2Na$ mit $x = 14$, $y = 0$

Gemin tensid (Formel)	Variante B Struktur
B.A (B.I)	$R^1 = R^3 = C_{11}H_{23}/C_{13}H_{27}$, $R^2 = C_2H_4$, $A = CH_2$, $M = Na$
B.B (B.II)	$R^5 = R^6 = C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$, $X = C_2H_4$, $Y^1 = CO_2Na$, $Y^2 = -O-C(O)-C_2H_4-CO_2Na$
B.C (B.II)	$R^5 = R^6 = C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$, $X = C_2H_4$, $Y^1 = CO_2Na$, $Y^2 = -O-C(O)-C_2H_4-CO_2Na$
B.D (B.III)	$R^1 = R^3 = C_{11}H_{23}/C_{13}H_{27}$, $R^2 = C_2H_4$, $A = C_2H_4$, $FG = -SO_3Na$

Geminitensid (Formel)	Variante C Struktur
C.A (C.I)	$R^1 = C_{11}H_{23}$, $B = C_2H_4$, $R^3 = CH_2$, $R^4 = C_2H_4$, $Y = COONa$
C.B (C.I)	$R^1 = C_{14}H_{29}$, $B = C_2H_4$, $R^3 = C_2H_4$, $R^4 = C_2H_4$, $Y = COONa$
C.C (C.II)	$R^{11} = C_{12}H_{25}-C(O)-C_2H_4-$, $A = N$, $R^{12} = C_2H_4$, $R^4 = C_2H_4$, $Y = OH$
C.D (C.V)	$R^{21} = C_{11}H_{23}/C_{13}H_{27}$, R^{22} , R^{23} , $R^{24} = C_2H_4$

Geminitensid (Formel)	Variante D Struktur
D.A (D.I)	R , $R^1 = -C_{11}H_{23}$, $R^2 = -S-$, $X = NZ$, $Z = -CH_3$, Y , $Y^1 = \text{Glucosylrest}$
D.B (D.II)	R , $R^1 = -C_{11}H_{23}$, $R^2 = \text{Einfachbindung}$, $AO = -C(O)-$, T , $T^1 = OM$, $M = Na$
D.C (D.III)	R , $R^1 = C_{12}H_{24}$, $R^8 = NYY^1$, $Y = -CH_3$, $Y^1 = \text{Glucosylrest}$
D.D (D.IV)	$R^5 = -C_2H_3=$, $R = C_{12}H_{24}$, $R^4 = C_2H_4$, $x = 3$, T , $T^1 = H$

Beispiel 1

Herstellung von Pigment-Dispersionen in Wasser (Ansatzgröße 100 g):
 Das Geminitensid und das Co-Amphiphil wurden in Wasser bei 80°C aufgelöst, bis eine homogene leicht trübe Dispersion entstand. Nach Abkühlen der wäßrigen Tensidphase auf ca. 30°C wurde unter Rühren das Pigment in die Wasserphase eindispersiert. Anschließend wurde die Dispersion mit einem Ultra-Turrax-Gerät 5 Minuten bei maximaler Umfangsgeschwindigkeit homogenisiert.

Inhaltsstoffe	Gew.-% (m/m)
Geminitensid	4,25
C ₈ bis C ₁₀ -Fettalkohol	0,75
Wasser	45,00
Pigment	50,00

Nach 24 h bei Raumtemperatur wurde eine Messung der Partikelgrößenverteilung durchgeführt.

Pigment	Geminitensid	Median / Partikelgrößen- verteilung (µm)
5 Titandioxid UV Titan M212	A.A	0,37
(Hersteller Kemira)	A.B	0,33
	A.C	0,38
10	A.D	0,37
	A.E	0,36
15 Zinkoxid Z-Cote HP 1	A.A	0,37
(Hersteller Sun Smart)	A.B	0,37
	A.C	0,38
20	A.D	0,37
	A.E	0,39
25 Titandioxid UV Titan M212	B.A	0,38
(Hersteller Kemira)	B.B	0,33
	C.A	0,37
	C.B	0,36
30	D.A	0,37
	D.B	0,34

35 Beispiel 2

Herstellung von Titandioxid-Disperionen in Öl (Ansatzgröße 100 g):
 Das Geminitensid und das Co-Tensid wurde im Öl Miglyol 812 (Hersteller Condea Chemie GmbH) bei 80°C gelöst, bis
 eine homogene leicht trübe Dispersion entstand. Nach Abkühlen der Tensidphase auf ca. 30°C wurde unter Rühren das
 40 Pigment in die Ölphase eingearbeitet. Anschließend wurde die Dispersion mit einem Ultra-Turrax-Gerät 5 Minuten bei
 maximaler Umfangsgeschwindigkeit homogenisiert.

Inhaltsstoffe	Gew.-% (m/m)
45 Geminitensid	6,00
Co-Amphiphil, Cetylalkohol	1,00
Miglyol® 812	58,00
50 UV Titan M212	35,00

Nach 24 h bei Raumtemperatur wurde eine Messung der Partikelgrößenverteilung durchgeführt.

55

60

65

Pigment	Geminitensid	Median / Partikelgrößen- verteilung (µm)
Titanoxid UV Titan M212	A.A	0,45
(Kemira)	A.B	0,37
	A.C	0,44
	A.D	0,42
	A.E	0,38
	B.A	0,45
	B.B	0,37
	C.A	0,44
	C.D	0,43
	D.A	0,44
	D.D	0,43

Beispiel 3

Herstellung von Zinkoxid-Dispersionen in Öl (Ansatzgröße 100 g):
 Das Geminitensid und das Co-Amphiphil wurden im Öl Miglyol® 812 (Hersteller Condea Chemie GmbH) bei 80°C ge-
 löst, bis eine homogene leicht trübe Dispersion entstand. Nach Abkühlen der Tensidphase auf ca. 30°C wurde unter Rüh-
 ren das Pigment in die Ölphase eingearbeitet. Anschließend wurde die Dispersion mit einem Ultra-Turrax-Gerät 5 Minu-
 ten bei maximaler Umfangsgeschwindigkeit homogenisiert.

Inhaltsstoffe	Gew% (m/m)
Geminitensid	4,50
Co-Amphiphil, Cetylalkohol	0,80
Miglyol 812	44,70
Z-Cote HP 1	50,00

Nach 24 h bei Raumtemperatur wurde eine Messung der Partikelgrößenverteilung durchgeführt.

Variante A Pigment	Geminitensid	Median / Partikelgrößenverteilung (μm)
5 Zinkoxid Z-Cote HP 1	A.A	0,41
(Hersteller Sun Smart)	A.B	0,37
10	A.C	0,41
	A.D	0,40
	A.E	0,45
15	B.A	0,41
	B.D	0,40
	C.A	0,42
20	C.B	0,38
	D.A	0,42
25	D.B	0,38

Beispiel 4

Als Komplexemulgator wurde eine Kombination aus Geminitensid, Glycerylstearat, Glycerylstearatcitrat und Fettalkohol eingesetzt:

Komplexemulgator A.A	[Gew.-%]	Rezeptur	[Gew.-%]
35 Geminitensid A.A	10,00	Komplexemulgator A.A	1,90
Glycerinmono-distearat	35,00	Miglyol 812	63,10
Behenylalkohol	40,00	UV Titan M212	35,00
40 Glycerylstearatcitrat	15,00		

Herstellung

- Emulgator im Öl bei 80°C lösen, auf 30°C abkühlen lassen
- 45 - Pigment langsam eingearbeiten und für 15 min bei 1500 U/min dispergieren.

Analysendaten

	D-3-2/0	Tioveil Fin
50 PSA		
Median [μm]	0,35	0,33
55 < 1 μm [%]	96,5	92,0
Median [μm]	0,34	0,35
< 1 μm [%]	96,4	91,6
60 Rheologie		
Fließpunkt [mPa]	5.000	n.b.
65 Viskosität (bei 1 s ⁻¹) [mPas]	31.200	n.b.

(PSA = Partikelgrößenanalyse)

Beispiel 5

Gemäß der nachfolgenden Rezeptur war es auch möglich, hydrophob gecoatetes Zinkoxid zu dispergieren.

Rezeptur	[Gew.-%]
Komplexemulgator A.A	2,30
Miglyol 812	47,70
Z-Cote HP 1	50,00

Herstellung

- Emulgator im Öl bei 80°C lösen, auf 30°C abkühlen lassen
Pigment langsam eingearbeiten und für 15 min bei 1500 U/min dispergieren.

Auch bei diesem System wurde die Eignung des Komplexemulgators als effizientes Dispergiermittel in Öl unter Beweis gestellt:

Analysendaten

	D-3-4/0
PSA	
Median [μm]	0,38
< 1 μm [%]	84,0
Median [μm]	0,38
< 1 μm [%]	86,1
Rheologie	
Fließpunkt [mPa]	14.100
Viskosität (bei 1s^{-1}) [mPas]	39.200

(PSA = Partikelgrößenanalyse)

Handelsname	Hersteller	CTFA/INCI- Nomenklatur	Gew.-%
Phase A			
Tego Care 450	Th. Goldschmidt	Polyglyceryl-3 methyl glucose distearat	5,00
Alternativ: <i>Geminitensid A.F</i> <i>oder B.C jeweils</i> <i>plus Lanette 16</i>	Condea Henkel	<i>Cetyl alcohol</i>	4,00 1,00
Miglyol 812 N	Condea	Caprylic / capric triglyceride	6,00
Crodamol OP	Croda	2-Ethylhexyl palmitate	2,00
Eutanol G	Henkel	Octyldodecanol	2,00
Softisan 100	Condea	Hydrogenated coco-glycerides	3,00
Phase B			
Pricerina 9091	Unichema	Glycerin	3,00
Demin. Wasser		Aqua	78,50
Phase C			
Phenonip	Nipa	Phenoxyethanol Methylparaben, Propylparaben, Butylparaben	0,50
Summe			100,00

Gemini A.F: $R^1 = R^3 = C_{11}H_{23}/C_{13}H_{27}-1$ $R^2 = C_2H_4$, $X = Y = (C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y$;
 SO_3Na mit $x = 17$, $y = 0$ (A.I)

Herstellung der Emulsion nach konventionellem Verfahren:

- Die Phasen A und B wurden getrennt auf 75°C erwärmt,
- anschließend wurde die Phase A bei 75°C in die Phase B einemulgiert und 1 Minute bei 75°C homogenisiert,
- danach wurde die Emulsion unter leichtem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die O/W-Emulsion mit Tego Care 450 wies eine Viskosität von 20.600 mPa s (Schergeschwindigkeit $1 s^{-1}$, 25°C) und eine durchschnittliche Tröpfchengröße zwischen 2 und 6 µm auf.

Die O/W-Emulsion hergestellt aus Gemini A.F und Cetylalkohol wies eine Viskosität von < 1000 mPa s (Schergeschwindigkeit $1 s^{-1}$, 25°C) und eine unbefriedigende Tröpfchengröße auf. Die O/W-Emulsion hergestellt aus Gemini B.C und Cetylalkohol erreichte lediglich eine Viskosität von < 1300 mPa s (Schergeschwindigkeit $1 s^{-1}$, 25°C).

Herstellung von O/W-Emulsionen nach der (erfindungsgemäßen) PTT-Methode

Handelsname	Hersteller	CTFA / INCI – Nomenklatur	Gew%
Phase A			
Tego Care 450	Th. Goldschmidt	Polyglyceryl-3 methyl glucose distearat	5,00
<i>Alternativ:</i> <i>Gemini A.F</i>	<i>Condea</i>		<i>4,00</i>
<i>oder B.C plus</i>			
<i>Lanette 16</i>	<i>Henkel</i>	<i>Cetyl alcohol</i>	<i>1,00</i>
Miglyol 812 N	Condea	Caprylic / capric triglyceride	10,00
Phase B			
Pricerina 9091	Unichema	Glycerin	1,50
Demin. Wasser		Aquar	18,50
Phase C			
Pricerina 9091	Unichema	Glycerin	1,50
Demin. Wasser			60,00
Phase D			
Phenonip	Nipa	Phenoxyethanol Methylparaben, Propylparaben, Butylparaben	0,50
Summe			100,00

Gemini A.F $R^1 = R^3 = C_{11}H_{23}/C_{13}H_{27}-1$ $R^2 = C_2H_4$, $X = Y = (C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y$
 SO_3Na mit $x = 17$, $y = 0$ (A.I)

Herstellung der Emulsion nach der PTT-Methode:

Die Phase A wurde auf 60°C erwärmt getrennt hiervon wird die Phase B auf 50°C erwärmt. Dann wurde die Phase A langsam unter starkem Homogenisieren in die Phase B einemulgiert und 1 Minute homogenisiert. Danach wurden unter langsamen Rühren die Phasen C und D homogen eingerührt.

Die O/W-Emulsion mit Tego Care® 450 erreicht eine Viskosität von 20.000 mPa s (Schergeschwindigkeit $1 s^{-1}$, 25°C) und eine durchschnittliche Tröpfchengröße zwischen 2 und 6 µm. In der Fig. 1 ist die O/W-Emulsion mit Tego Care® 450 in 1100-facher Vergrößerung (Normarski Interferenz-Prisma, Viskosität 20.00 mPa s, Schergeschwindigkeit $1 s^{-1}$, 25°C) abgebildet. Die durchschnittliche Tröpfchengröße liegt zwischen 2 und 6 µm.

In der Fig. 2 ist die O/W-Emulsion mit Gemini A. F und Cetylalkohol bei 1100-facher Vergrößerung (Normarski Interferenz-Prisma, Viskosität 18.000 mPa s, Schergeschwindigkeit $1 s^{-1}$, 25°C) abgebildet. Die O/W-Emulsion mit Gemini B. C und Cetylalkohol erreichte eine Viskosität von 18.000 mPa s (Schergeschwindigkeit $1 s^{-1}$, 25°C) bei einer Tröpfchengröße von $<< 1$ µm.

Anhand der Abbildungen ist offensichtlich, daß nach der PTT-Methode mit den erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen Emulsionen herstellbar sind, die den konventionellen O/W-Emulsionen hinsichtlich der Feinteiligkeit deutlich überlegen und hinsichtlich der Rheologie mindestens ebenbürtig sind. Die Herstellung von Nanoemulsionen unter sehr milden Bedingungen mit apparativ geringem Aufwand ist also mit den erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen möglich. Mit den erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen hergestellter Emulsionen führen weiterhin zu Emulsionen mit einem seidigen Hautgefühl.

Beispiel 8

Prüfung auf Hautirritationen beim Menschen im modifizierten Duhring-Kammer-Test

Nach der oben beschriebenen PTT-Methode wurden die folgenden Rezepturen hergestellt und nach der Methode von Froesch und Kligman dermatologisch bewertet (P.J. Froesch, A.M. Kligman, The Duhring Chamber, Contact Dermatitis, 5

(1979) 73-81; P.J. Frosch, A.M. Kligman, The soap chamber test, J. Am. Acad. Dermatol., 1 (1979)35-41).

Modellrezepturen für Duhring-Kammer-Test

5	Rezeptur-Nr.	0-1	0-2	0-3	0-4
	Handelsname				
	Phase A				
10	Tegin M	3,00	3,00	3,00	3,00
	Gemini A.F	1,00	0,00	0,00	0,00
	Gemini A.B	0,00	0,00	0,00	1,00
15	Emulgin B1	0,00	0,00	0,50	0,00
	Emulgin B2	0,00	0,00	0,50	0,00
	Emulgade PL1618	0,00	2,00	0,00	0,00
20	Lanette O	1,50	0,50	1,50	1,50
	Phase B				
25	Cetiol V	9,00	9,00	9,00	9,00
	Cetiol SN	9,00	9,00	9,00	9,00
	Phase C				
30	Wasser	23,50	23,50	23,50	23,50
	Glycerin	1,50	1,50	1,50	1,50
	Phase D				
35	Wasser	47,35	47,35	47,35	47,35
	Glycerin	1,50	1,50	1,50	1,50
	Phase D1				
40	Keltrol	0,15	0,15	0,15	0,15
	Phase E				
	Summe	100,00	100,00	100,00	100,00

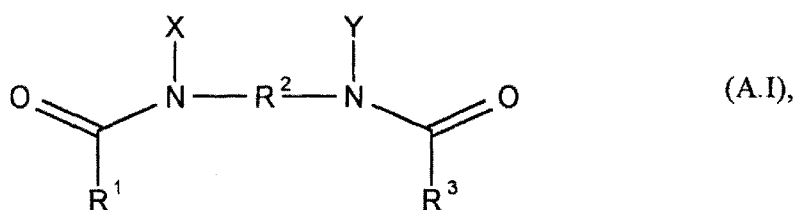
0,05 ml des Produktes wurden auf markierte Stellen der Volarseite des Unterarms mit Hilfe von Aluminiumkammern (Finn Chambers, 12 mm Durchmesser), die entsprechende Filterpapiere enthielten, nach folgendem Zeitplan appliziert:

50	1. Tag:	18 h Applikation - 6 h Pause
	2., 3., 4., 5. und 6. Tag	6 h Applikation - 18 h Pause
	7. Tag:	Pause
55	8. Tag:	Bewertung

Als Kontrolle wurde als nicht-hautreizende Substanz Wasser und als irritierendes Mittel Natriumlaurylsulfat (0,2%) gewählt. Die Bewertung erfolgte mit Hilfe von drei verschiedenen Methoden, der visuellen Bewertung (in fünf Stufen), der Chromometrie und der Messung des transepidermalen Wasserverlustes als Marker für Barrierschäden. Die Beurteilung der Testsubstanzen erfolgte im Vergleich zur Kontrolle als nicht irritierend, schwach irritierend, mittelstark irritierend oder stark irritierend.

Alle vier Testprodukte erweisen sich, sowohl was den Rötungsgrad als auch den transepidermalen Wasserverlust angeht, als "nicht irritierend" und weichen bei der geschilderten Auslegung des Testes statistisch nicht signifikant voneinander ab. Natriumlaurylsulfat dagegen bewirkte die erwarteten irritativen Reaktionen, womit die Eignung des Testverfahrens und der korrekte Verlauf nachgewiesen war.

1. Tensidzusammensetzung enthaltend
 - (A) zu 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (A) und (B), ein oder mehrere Geminittenside und
 - (B) zum verbleibenden Rest, bezogen auf die Summe der Komponente (A) und (B), ein oder mehrere Co-Amphiphile, wobei die Co-Amphiphile einen HLB-Wert von kleiner oder gleich 6 aufweisen.
2. Tensidzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensidzusammensetzung
 - (A) zu 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise zu 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (A) und (B), ein oder mehrere Geminittenside und
 - (B) zum verbleibenden Rest, bezogen auf die Summe der Komponente (A) und (B), ein oder mehrere Co-Amphiphile enthält.
3. Tensidzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend weiterhin
 - (C) zu mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, Wasser.
4. Tensidzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend weiterhin
 - (D) zu mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eine oder mehrere Ölkomponenten.
5. Tensidzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Co-Amphiphil
 - ein C₆- bis C₄₀-, bevorzugt C₈- bis C₂₄-, Alkohol,
 - eine C₆- bis C₂₄-, bevorzugt C₈- bis C₂₂-, Carbonsäure,
 - ein Sorbitan(C₆- bis C₂₂-)ester,
 - ein Methylglucosid(C₆- bis C₂₂-)ester,
 - ein Zucker(C₆- bis C₂₂-)ester,
 - ein Mono-, Di- und Triglycerid einer C₆- bis C₂₂-Carbonsäure, ein mit Milchsäure oder Zitronensäure verestertes Derivat der Mono- und Diglyceride einer C₆- bis C₂₂-Carbonsäure,
 - ein Polyglycerin(C₆- bis C₂₂-)ester,
 - ein Propylenglycol(C₆- bis C₂₂-)ester,
 - ein Vitaminester,
 - Salicylsäure,
 - Benzoessäure und/oder
 - Lecithin
6. Tensidzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in Form einer Emulsion, dadurch gekennzeichnet, daß das Co-Amphiphil bei 25°C im festen Zustand vorliegt.
7. Tensidzusammensetzung in Form einer Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Co-Amphiphil bei 25°C im flüssigen Zustand vorliegt.
8. Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei, bevorzugt 3 bis 5 verschiedene Typen von Co-Amphiphilen eingesetzt werden.
9. Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Form einer Emulsion, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensidzusammensetzung herstellbar ist durch ein Verfahren (Phasentransfer-Temperatur (PTT)-Methode), das zumindest den folgenden Schritt aufweist:
Zusammenbringen
 - (a) einer Zusammensetzung (a) enthaltend oder bestehend aus dem Geminittensid (A), sowie ggf. Wasser, wobei die Zusammensetzung eine Temperatur X aufweist, mit
 - (b) einer Zusammensetzung (b) enthaltend oder bestehend aus dem Co-Amphiphil (B) sowie ggf. einer Ölkomponente, wobei die Zusammensetzung eine Temperatur Y aufweist,
 wobei die Temperatur Y größer als die Temperatur X ist.
10. Tensidzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur Y höchstens 15°C größer ist als die kritische Phasentransferrtemperatur des Tensids in der Zusammensetzung (b) ist.
11. Tensidzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturen X und Y um mindestens 3°C, vorzugsweise um mindestens 5°C, verschieden sind.
12. Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Geminittensid an der Verknüpfungsstelle zwischen Spacer, hydrophiler und hydrophober Gruppe Stickstoffatome aufweist.
13. Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Geminittensid einen Amin- oder Amidgruppen aufweisenden Spacer mit 1 bis 12 C-Atomen aufweist.
14. Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Doppelgruppe je einen C₆- bis C₂₄-Kohlenwasserstoffrest und/oder die hydrophile Doppel(Kopf-)gruppe einen mindestens einfach alkoxylierten Rest aufweist, der eine Sulfonsäure-, Carbonsäure-, Phosphonsäure-, Polyalkohol- oder Polyalkylenoxid-Gruppe trägt, die gegebenenfalls auch in Salzform vorliegen kann.
15. Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensidzusammensetzung 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 6 Gew.-% der Komponenten (A) und (B) bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthält.
16. Verwendung der Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Emulgier- oder Dispergiemittel, als Zusatz zu konventionellen anionischen Tensiden oder als Zusatz zu Haar- und Hautreinigungsmittel-Formulierungen.
17. Tensidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Geminittensid die allgemeine Formel (A.I) aufweist



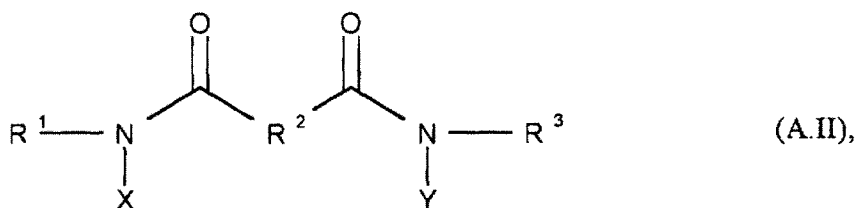
wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R^1, R^3 C_5 - bis C_{25} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt;

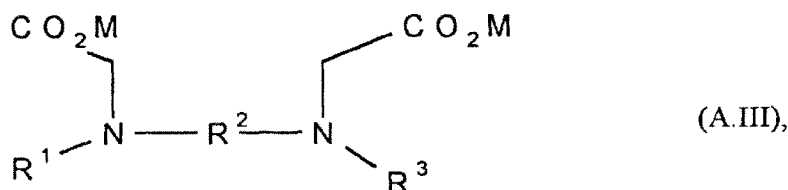
R^2 C_1 - bis C_{12} -Alkylen;

X, Y $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y\text{I}^-\text{R}$; $x + y \geq 1$, $x: 0-15$, $y: 0-10$ und

$\text{FR}-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$, H , $-\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{CH}_2(\text{CHOI})_4\text{CH}_2\text{OH}$ soweit $x + y = 0$, wobei $\text{M} = \text{Alkali}$, (Alkyl)Ammonium, Alkanolammonium, H oder $\frac{1}{2}$ Erdalkali, oder die allgemeine Formel (A.II) aufweist

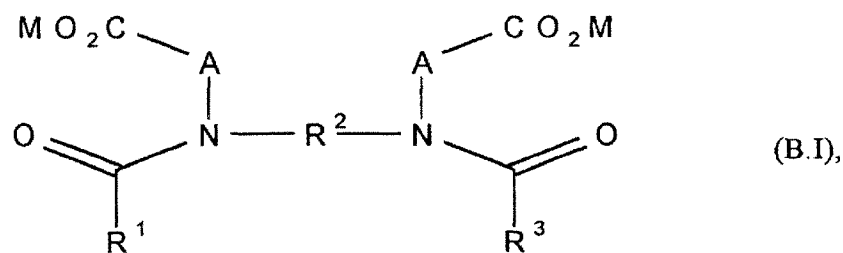


wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (A.I) angegebene Bedeutung haben oder die allgemeine Formel (A.III) aufweist



wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (A.I) angegebene Bedeutung haben.

18. Tensidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Geminitensid die allgemeine Formel (B.I) aufweist



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

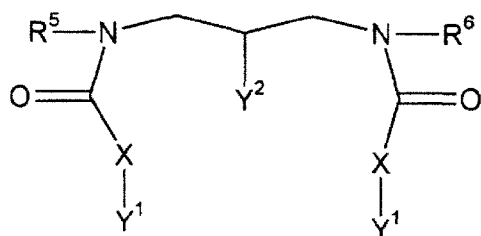
R^1, R^3 C_5 - bis C_{25} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt;

R^2 C_1 - bis C_{12} -Alkylen;

A CHR^4 , CH_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 ;

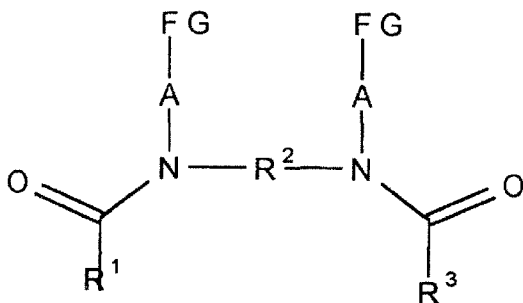
R^4 Rest einer Aminocarbonsäure und

M Alkali, (Alkyl)Ammonium, Alkanolammonium, H oder $\frac{1}{2}$ Erdalkali, oder die allgemeine Formel (B.II) aufweist



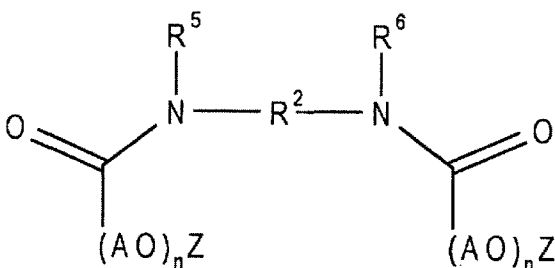
(B.II),

wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (B.I) angegebene Bedeutung haben und R^5 , R^6 C_6 - bis C_{36} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt;
 X Alkyl- oder Alkenylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die ggf. mit einer Hydroxylgruppe oder einer Sulfonsäuregruppe oder einer Carboxylgruppe substituiert ist;
 Y^1 eine Sulfonat- oder Sulfatgruppe oder eine Carboxylgruppe und
 Y^2 eine Hydroxylgruppe, ein Schwefelsäurerest oder $-O-(CO)X-COOH$ bedeuten, oder die allgemeine Formel (B.III) aufweist



(B.III),

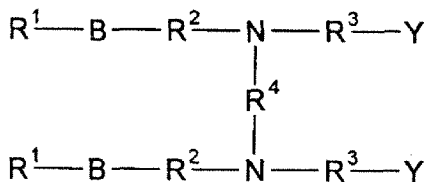
wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (B.I) angegebene Bedeutung haben und FG $-COOM$ oder $-SO_3M$ bedeutet, oder die allgemeine Formel (B.IV) aufweist



(B.IV),

wobei die Substituenten, die bei den allgemeinen Formeln (B.I) und (B.II) angegebene Bedeutung haben und AO Alkylenoxideinheiten, d. h. Ethylenglykol-, Propylenglykol und Butylenglykolethereinheiten, allein oder statistisch oder blockweise verteilt, mit $n = 1$ bis 20 und Z $-SO_3M$, $-C_2H_4SO_3M$, $-C_3H_6SO_3M$, $-P(O)(OM)_2$, $-CH_2-COOM$ oder $-C_2H_4-COOM$ bedeuten.

19. Tensidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Geminitensid die allgemeine Formel (C.I) aufweist



(C.I)

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R^1 C_5 - bis C_{25} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt, hydroxysubstituiert oder perfluoriert;

R^2 C_1 - bis C_{12} -Alkylen oder hydroxysubstituierte Derivate davon;

B eine Amidgruppe $[-C(O)N(R^2)-$ oder $-N(R^5)C(O)-$], eine Carboxylgruppe $[-C(O)O-$ oder $-OC(O)-$], eine Polyethergruppe $[-(O(R^6-O))_x-]$;

R^5 für C_1 - bis C_4 -Alkyl oder hydroxysubstituiertes Alkyl oder H steht;

R^6 für C_2 - bis C_4 -Alkylen;

x eine Zahl von 1 bis 20;

R³ für C₁- bis C₁₂- Alkyl oder hydroxysubstituierte Derivate davon, R⁷-D-R⁷ oder eine Polyethergruppe $[-(O(R^6-O))_x-]$;

R⁷ für C₁- bis C₆- Alkyl oder hydroxysubstituierte Derivate davon;

D -O-, -S-, -N(R⁸)-;

R⁴ Alkyl oder Alkylaryl mit 1 bis 12 C-Atomen oder die hydroxysubstituierten Derivate oder R⁹-D¹-R⁹;

R⁸ C₁- bis C₁₂-Alkyl oder hydroxysubstituiertes Alkyl oder H oder R⁹-D¹-R⁹;

R⁹ für C₁- bis C₆- Alkyl oder hydroxysubstituierte Derivate davon oder Aryl;

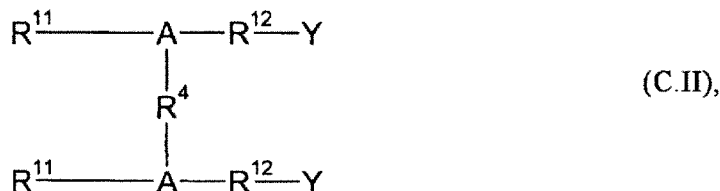
D¹ -O-, -S-, -SO₂-, -C(O)-, $[-(O(R^7-O))_x-]$, (R¹⁰)₁[N(R¹⁰)]₂ oder Aryl;

R¹⁰ C₁- bis C₁₂-Alkyl oder hydroxysubstituiertes Alkyl oder H oder Aryl;

t, z unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten und

Y unabhängig voneinander für -SO₃H, O-SO₃H, -OP(O)(OH)₂, -P(O)(OH)₂, -COOH, -CO₂-C₆H₄-SO₃H oder deren Salze steht

oder die allgemeine Formel (C.II) aufweist



wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (C.I) angegebene Bedeutung haben und

R¹¹ C₅- bis C₂₃-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt, hydroxysubstituiert oder perfluoriert oder R¹⁴-B-R²;

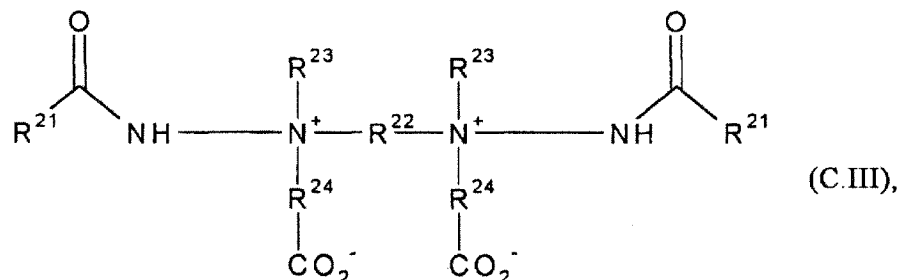
R¹⁴ C₁- bis C₁₂-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt, oder die hydroxysubstituierten Derivate;

R¹² C₁- bis C₁₂-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt, oder die hydroxysubstituierten Derivate oder eine Amidgruppe $[-C(O)N(R^2)-]$ oder $-N(R^3)C(O)-$, eine Carboxylgruppe $[-C(O)O-]$ oder $-OC(O)-$, eine Polyethergruppe $[-(O(R^6-O))_x-]$ oder R⁹-D¹-R⁹ und

A -CR⁶= oder -N= unter der Voraussetzung, daß wenn A gleich N = ist,

R¹¹ gleich R¹⁴-B-R² bedeuten,

oder die allgemeine Formel (C.III) aufweist



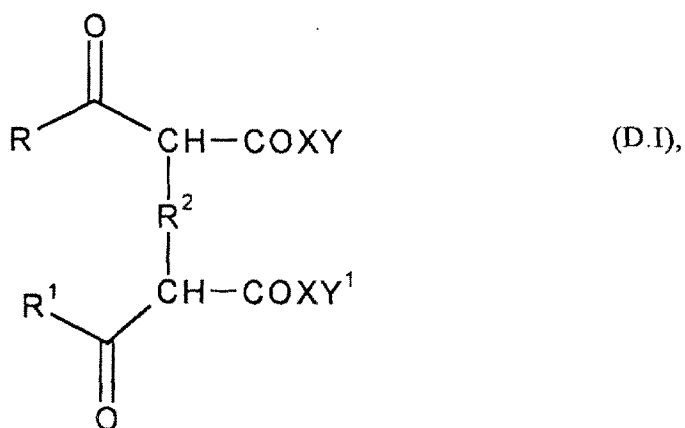
wobei die Substituenten die für die allgemeinen Formeln (C.I) und (C.II) angegebene Bedeutung haben und

R²¹ C₅- bis C₂₃-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt;

R²², R²⁴ C₁- bis C₆ Alkyl und

R²³ Methyl, Ethyl, Propyl oder eine Polyethergruppe $[-(O(R^6-O))_x-]$ bedeuten.

20. Tensidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Geminitensid die allgemeine Formel (D.I) aufweist



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R, R¹ C₅- bis C₃₀-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, gegebenenfalls bis zu 2-fach nicht-benachbart ungesättigt, hydroxysubstituiert oder perfluoriert;

R² C₁- bis C₁₀-Alkylen, Arylen oder deren hydroxysubstituierte Derivate, ein Polyether [-O(R⁴O)_x-], -S-, -SO₂-, -O-, -S-S-, -O-R⁵-O- oder -S-R⁵-S-; Variable für eine direkte Bindung zwischen den beiden α-Kohlenstoffen;

R⁴ C₂- bis C₄-Alkylen;

R⁵ C₁- bis C₁₀-Alkylen, Arylen oder Alkylarylen, -N(R⁶)- oder -(NR⁶)-R⁷-(NR⁶)-;

R⁶ C₁- bis C₆-Alkyl;

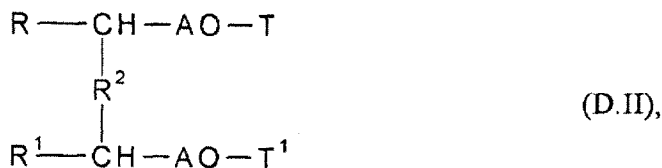
R⁷ C₁- bis C₆-Alkyl, wobei R⁷ und R⁶ auch Teil eines heterocyclischen Ringes sein können;

X Polyether [-O(R⁴O)_x-], wobei x eine Zahl von 1 bis 30 ist, -O-, NZ;

Z C₁- bis C₁₀-Alkyl, Aryl, Alkylaryl oder H und

Y, Y¹ unabhängig voneinander H, -CH₂-COOH und Salze, Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, wie Erythrose, Threose, Ribose, Arabinose, Xylose, Fructose, Lyxose, Allose, Altrose, Glucose, Mannose, Galactose und ihre Mischungen,

oder die allgemeine Formel (D.II) aufweist



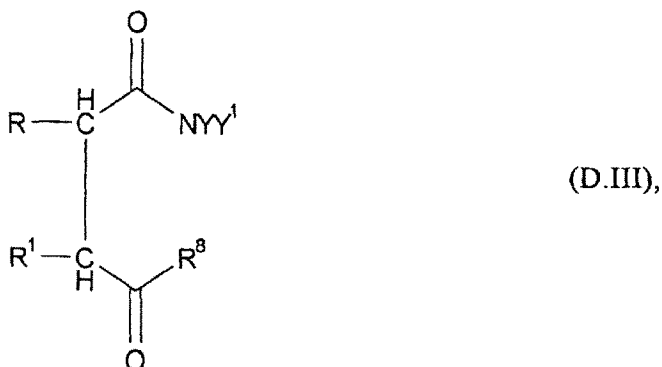
wobei die Substituenten die für die allgemeine Formel (D.I) angegebene Bedeutung haben und

AO -C(O)-, -C(O)-[-O(R⁴O)_x-], -CH₂-[-O(R⁴O)_x-], -CH₂-O-;

T, T¹ unabhängig voneinander -OM, -H, -CH₃, -C₂H₅, -SO₃M, -CH₂COOM, -C₂H₄-COOM, -C₃H₆-SO₃M, -O-P(O)(OM)₂ und

M Alkali, ½ Erdalkali, Ammonium, Mono-, Di-, Trialkanolammonium oder H bedeuten,

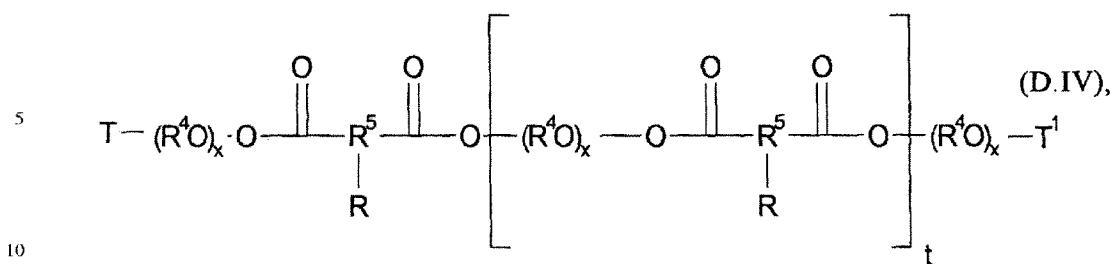
oder die allgemeine Formel (D.III) aufweist



wobei die Substituenten die für die allgemeinen Formeln (D.I) und (D.II) angegebene Bedeutung haben und

R⁸ NYY¹, -O(R⁴O)_xH oder -O(R⁴O)_x-C(O)-CH₂-CH₂-C(O)NYY¹ bedeutet

oder die allgemeine Formel (C.IV) aufweist



wobei die Substituenten die für die allgemeinen Formeln (D.I), (D.II) und (D.III) angegebene Bedeutung haben und t eine ganze Zahl von 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 4 bedeutet.

15

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1 / 2

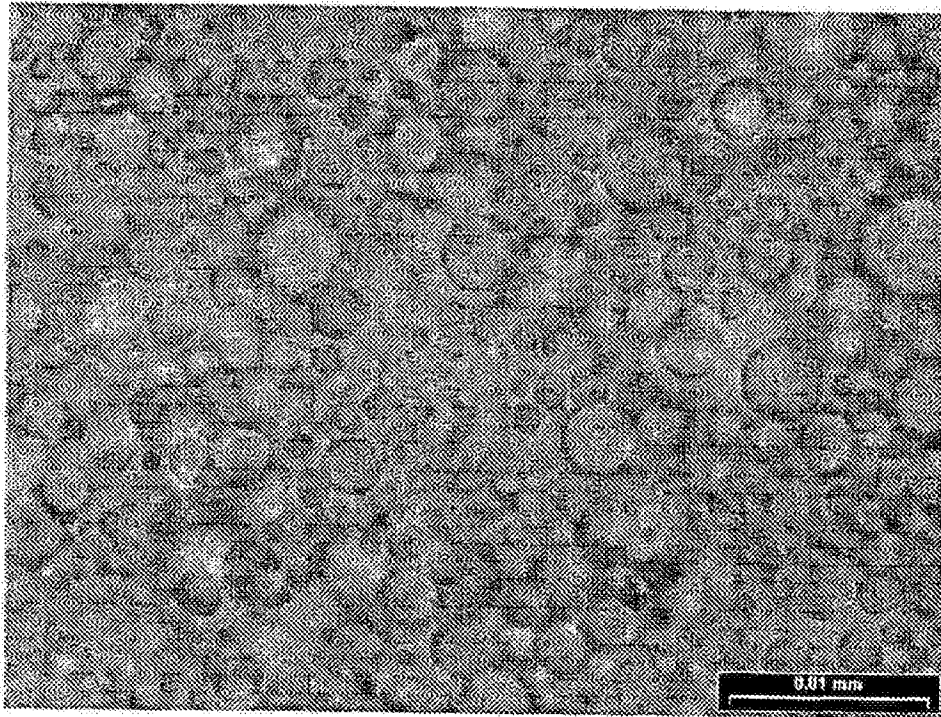


Fig. 2 / 2

